

BEST AVAILABLE COPY

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 月 1 6 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 0 8 8 7 4
Application Number:
ST. 10/C): [J P 2 0 0 3 - 0 0 8 8 7 4]

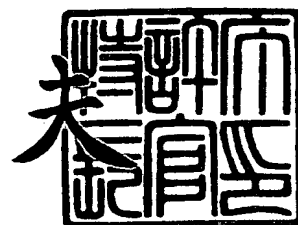
願 人
Applicant(s): 城 戸 淳 二
 大 日 本 印 刷 株 式 会 社

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2 0 0 3 年 1 2 月 2 5 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 3 - 3 1 0 7 5 9 5

【書類名】 特許願

【整理番号】 030007

【提出日】 平成15年 1月16日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F 26/06
H05B 33/14

【発明者】

【住所又は居所】 山形県米沢市林泉寺三丁目 1 2 番 1 6 号

【氏名】 城戸 淳二

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内

【氏名】 鈴木 聡

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内

【氏名】 伊藤 潔

【特許出願人】

【識別番号】 501231510

【氏名又は名称】 城戸 淳二

【特許出願人】

【識別番号】 000002897

【氏名又は名称】 大日本印刷株式会社

【代理人】

【識別番号】 100104499

【弁理士】

【氏名又は名称】 岸本 達人

【電話番号】 03-5524-2323

【選任した代理人】

【識別番号】 100101203

【弁理士】

【氏名又は名称】 山下 昭彦

【電話番号】 03-5524-2323

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 131935

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0105701

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

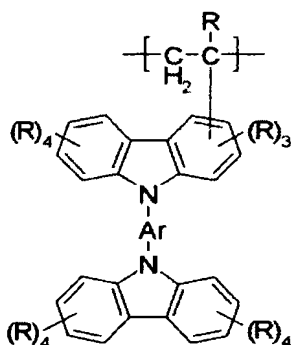
【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子、及び、発光パネル

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一対の対向電極と、これらによって挟持された単層又は多層の有機化合物層から構成されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記有機化合物層の少なくとも一層に下記式（1）

【化 1】

式（1）



（式中、A r は共役結合に関する炭素原子数が 6 個以上 6 0 個以下からなる未置換もしくは置換のアリーレン基、または共役結合に関する炭素原子数が 4 個以上 6 0 個以下からなる未置換もしくは置換の複素環化合物基を示す。R は、それぞれ独立に水素原子、炭素数 1 ～ 2 0 のアルキル基、炭素数 1 ～ 2 0 のアルコキシ基、炭素数 1 ～ 2 0 のアルキルチオ基、炭素数 1 ～ 6 0 のアルキルシリル基、炭素数 1 ～ 4 0 のアルキルアミノ基、炭素数 6 ～ 6 0 のアリール基、炭素数 6 ～ 6 0 のアリールオキシ基、炭素数 7 ～ 6 0 のアリールアルキル基、炭素数 7 ～ 6 0 のアリールアルコキシ基、炭素数 8 ～ 6 0 のアリールアルケニル基、炭素数 6 ～ 6 0 のアリールアミノ基、炭素数 4 ～ 6 0 の複素環化合物基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子からなる群から選ばれる基を示す。）

の繰り返し単位を少なくとも一つ含む化合物を少なくとも一種類以上含有することを特徴とする、有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 2】 前記有機化合物層が、前記式（1）の繰り返し単位を少なくとも一つ含む化合物に、少なくとも一種の発光材料を分散させた発光層である、

請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 3】 前記発光層が、前記発光材料として燐光性のイリジウム化合物を 0.5～20 重量%含有することを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 4】 前記発光層と陰極の間に隣接して電子輸送性化合物を含む層を設けたことを特徴とする、請求項 2 又は 3 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 5】 前記発光層と陽極の間に隣接して正孔輸送性化合物を含む層を設けたことを特徴とする、請求項 2 又は 3 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 6】 前記発光層と陰極の間に隣接して電子輸送性化合物を含む層と、前記発光層と陽極の間に隣接して正孔輸送性化合物を含む層を設けたことを特徴とする、請求項 2 又は 3 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 7】 前記請求項 1 乃至 6 いずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を備えることを特徴とする、発光パネル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子、及びこの有機エレクトロルミネッセンス素子を備える発光パネルに関する。

【0002】

【従来の技術】

電界発光を利用したエレクトロルミネッセンス素子（以下、エレクトロルミネッセンスを「EL」と略記する）は、薄型である、自己発光であるため視認性が高く視野角が広い、かつ完全固体であるため耐衝撃性に優れているなどの優れた特徴を有することから、各種表示装置における発光素子としての利用が注目されている。

この EL 素子には、発光材料に無機化合物を用いてなる無機 EL 素子と有機化合物を用いてなる有機 EL 素子とがある。

【0003】

このうち特に有機EL素子は、印加電圧を大幅に低くできるうえ、小型化が容易であって、消費電力が小さく、面発光が可能であり、かつ三原色発光も可能であることから、次世代の発光素子として研究開発がなされている。

【0004】

この有機EL素子の構成については、陽極／有機発光層／陰極の構成を基本とし、これに正孔注入輸送層や電子注入層を適時設けたもの、例えば、陽極／正孔輸送層／有機発光層／陰極や、陽極／正孔輸送層／有機発光層／電子注入層／陰極などの構成のものが知られている。

【0005】

これまで有機EL素子では蛍光材料から取り出される発光を利用していた。有機EL素子は素子内に注入された電子と正孔の再結合により生じた励起状態のエネルギーを発光として取り出すが、生じた励起状態は一重項状態が25%、三重項状態が75%になると考えられている。蛍光を利用した有機EL素子では一重項状態のエネルギーのみを利用しているため、内部量子収率が原理的に25%に留まる。ここで注目されているのが燐光を利用した有機EL素子である。燐光有機EL素子では一重項状態のエネルギーのみならず三重項状態のエネルギーも利用することが可能であり、内部量子収率を原理的には100%まで上げることが可能となる。燐光有機EL素子では燐光を発するドーパントとして白金やイリジウムなどの重金属を含む金属錯体系発光材料をホスト材料にドーピングすることで燐光発光を取り出す（非特許文献1、非特許文献2、非特許文献3）。

【0006】

この燐光ドーパントの発光にはホスト材料に対する依存性がある。ホスト材料に必要とされる基本性能としては、正孔輸送性、電子輸送性を有すること、ホスト材料の還元電位が燐光ドーパントの還元電位よりも高いこと、ホスト材料の三重項状態エネルギーレベルがドーパントの還元電位よりも低いことなどが挙げられ、一般にはCBP（4, 4'-Bis(Carbazol-9-yl)-biphenyl）（特許文献1）が好適に用いられている。

【0007】

しかし、この燐光発光材料を用いた有機EL素子でホスト材料として用いられているCBPのような電荷輸送材料は、結晶化しやすく、結晶化を防ぐために多量（5～10%程度）のドーピングを必要とする、また、コーティングによる成膜は困難である、という欠点がある。従って、このCBPを用いて発光効率が高い有機EL素子をコーティングにより得ることは困難であった。

【0008】

【非特許文献1】

M. A. Baldo et. al, "Nature", (1998),
vol. 395, p. 151

【非特許文献2】

M. A. Baldo et. al, "Applied Physics Letters", (1999), vol. 75, p. 4

【非特許文献3】

M. A. Baldo et. al, "Nature", (2000),
vol. 403, p. 750

【特許文献1】

特開平10-168443号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、かかる事情を考慮して成し遂げられたものであり、その目的は、結晶化しにくく、コーティングによる成膜が容易で、ドーパントとして燐光発光材料を使用可能である高発光効率な有機EL素子、及び当該有機EL素子を備えた高発光効率な発光パネルを提供することにある。

【0010】

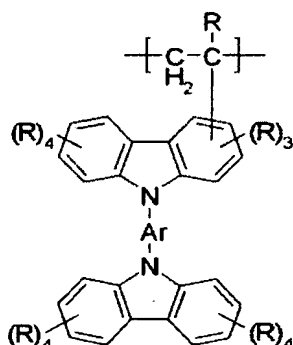
【課題を解決するための手段】

本発明者は、一対の対向電極と、これらによって挟持された単層又は多層の有機化合物層から構成されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記有機化合物層の少なくとも一層に下記式（1）

【0011】

【化2】

式(1)



【0012】

(式中、Arは共役結合に関する炭素原子数が6個以上60個以下からなる未置換もしくは置換のアリーレン基、または共役結合に関する炭素原子数が4個以上60個以下からなる未置換もしくは置換の複素環化合物基を示す。Rは、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数1～20のアルキルチオ基、炭素数1～60のアルキルシリル基、炭素数1～40のアルキルアミノ基、炭素数6～60のアリール基、炭素数6～60のアリールオキシ基、炭素数7～60のアリールアルキル基、炭素数7～60のアリールアルコキシ基、炭素数8～60のアリールアルケニル基、炭素数6～60のアリールアミノ基、炭素数4～60の複素環化合物基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子からなる群から選ばれる基を示す。)

の繰り返し単位を少なくとも一つ含む化合物を少なくとも一種類以上含有することを特徴とする、有機エレクトロルミネッセンス素子が、上記課題を解決することを見出した。

【0013】

前記有機化合物層が、前記式(1)の繰り返し単位を少なくとも一つ含む化合物に、少なくとも一種の発光材料を分散させた発光層であることは、発光材料の変更により容易に発光色を変更できる点から、好ましい。

【0014】

中でも、前記発光層が、前記発光材料として燐光性のイリジウム化合物を0.

5 ～ 2 0 重量%含有することが、三重項状態のエネルギーも利用することが可能であって高発光効率を達成し得る点から、好ましい。

【0 0 1 5】

前記発光層と陰極の間に隣接して電子輸送性化合物を含む層を設けることは、電子を有機 E L 素子に注入しやすくする点から、好ましい。

【0 0 1 6】

また、前記発光層と陽極の間に隣接して正孔輸送性化合物を含む層を設けることは、正孔を有機 E L 素子に注入しやすくする点から、好ましい。

【0 0 1 7】

更に、前記発光層と陰極の間に隣接して電子輸送性化合物を含む層と、前記発光層と陽極の間に隣接して正孔輸送性化合物を含む層を設けることは、電子と正孔を注入しやすくすること及び注入される電子と正孔の数のバランスをとる点から、好ましい。

【0 0 1 8】

本発明に係る発光パネルは、前記本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子を備えることを特徴とする。

【0 0 1 9】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

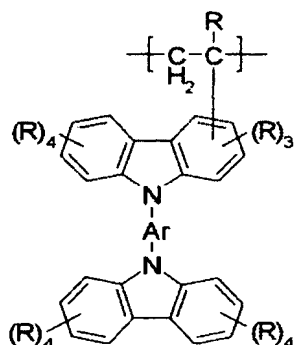
【0 0 2 0】

まず、下記式（1）について説明する。

【0 0 2 1】

【化3】

式(1)



【0022】

式(1)におけるArは、共役結合に関する炭素原子数が6個以上60個以下からなるアリーレン基、または共役結合に関する炭素原子数が4個以上60個以下からなる複素環化合物基である。具体的には、Arとしては下記式(a)～(j)の芳香族化合物基もしくはその誘導体基が例示される。

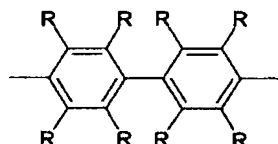
【0023】

【化4】

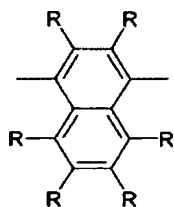
式(a)



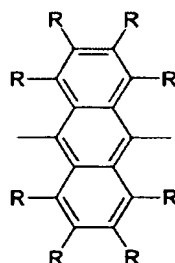
式(b)



式(c)



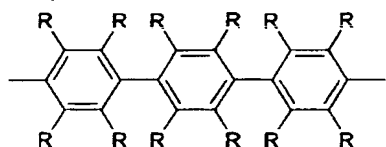
式(d)



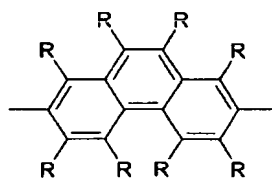
【0024】

【化5】

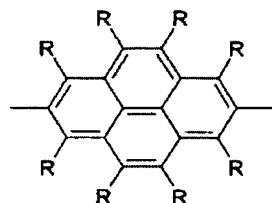
式 (e)



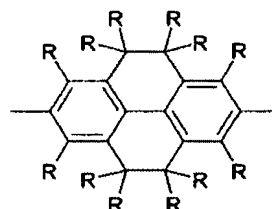
式 (f)



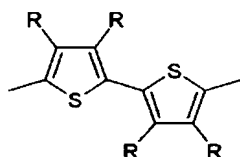
式 (g)



式 (h)



式 (i)



式 (j)



【0025】

これらの中で、1, 4-フェニレン基、4, 4'-ビフェニレン基、4, 4'-ターフェニレン基もしくはその誘導体基が好ましい。

【0026】

Arの例示式中のR、および、一般式(1)におけるRは水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数1～20のアルキルチオ基、炭素数1～60のアルキルシリル基、炭素数1～40のアルキルアミノ基、炭素数6～60のアリール基、炭素数6～60のアリールオキシ基、炭素数7～60のアリールアルキル基、炭素数7～60のアリールアルコキシ基、炭素数8～60のアリールアルケニル基、炭素数6～60のアリールアミノ基、炭素数4～60の複素環化合物基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子からなる群から選ばれる基であり、互いに同一であっても異なっても良い。

【0027】

ここで、炭素数1～20のアルキル基としてはメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基などが挙げられ、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基が好ましい。

【0028】

炭素数1～20のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、ラウリルオキシ基などが挙げられ、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基が好ましい。

【0029】

炭素数1～20のアルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、ノニルチオ基、デシルチオ基、ラウリルチオ基などが挙げられ、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、デシルチオ基が好ましい。

【0030】

炭素数1～60のアルキルシリル基としては、メチルシリル基、エチルシリル基、プロピルシリル基、ブチルシリル基、ペンチルシリル基、ヘキシルシリル基、ヘプチルシリル基、オクチルシリル基、ノニルシリル基、デシルシリル基、ラウリルシリル基、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、プロピルジメチルシリル基、ブチルジメチルシリル基、ペンチルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、ヘプチルジメチルシリル基、オクチルジメチルシリル基、ノニルジメチルシリル基、デシルジメチルシリル基、ラウリルジメチルシリル基などが挙げられ、ペンチルシリル基、ヘキシルシリル基、オクチルシリル基、デシルシリル基、ペンチルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、オクチルジメチルシリル基、デシルジメチルシリル基が好ましい。

【0031】

炭素数1～40のアルキルアミノ基としては、メチルアミノ基、エチルアミノ基、プロピルアミノ基、ブチルアミノ基、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、ヘプチルアミノ基、オクチルアミノ基、ノニルアミノ基、デシルアミノ基、ラウリルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などが挙げられ、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、オクチルアミノ基、デシルアミノ基が好ましい。

【0032】

炭素数6～60のアリール基としては、フェニル基、 $C_1\sim C_{12}$ アルコキシフェニル基（ $C_1\sim C_{12}$ は、炭素数1～12であることを示す。以下も同様である。）、 $C_1\sim C_{12}$ アルキルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などが例示され、 $C_1\sim C_{12}$ アルコキシフェニル基、 $C_1\sim C_{12}$ アルキルフェニル基が好ましい。

【0033】

炭素数6～60のアリールオキシ基としては、フェノキシ基、 $C_1\sim C_{12}$ アルコキシフェノキシ基、 $C_1\sim C_{12}$ アルキルフェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基などが挙げられ、 $C_1\sim C_{12}$ アルコキシフェノキシ基、 $C_1\sim C_{12}$ アルキルフェノキシ基が好ましい。

【0034】

炭素数7～60のアリールアルキル基としては、フェニル- $C_1\sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1\sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1\sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1\sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1\sim C_{12}$ アルキル基、1-ナフチル- $C_1\sim C_{12}$ アルキル基、2-ナフチル- $C_1\sim C_{12}$ アルキル基などが挙げられ、 $C_1\sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1\sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1\sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1\sim C_{12}$ アルキル基が好ましい。

【0035】

炭素数7～60のアリールアルコキシ基としては、フェニル $C_1\sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_1\sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1\sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_1\sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1\sim C_{12}$ アルコキシ基、1-ナフチル- $C_1\sim C_{12}$ アルコキシ

基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基などが挙げられ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基が好ましい。

【0036】

炭素数8～60のアリールアルケニル基としては、フェニル $C_1 \sim C_{12}$ アルケニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルケニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルケニル基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルケニル基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルケニル基などが挙げられ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルケニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルケニル基が好ましい。

【0037】

炭素数6～60のアリールアミノ基としては、フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニルアミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル)アミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル)アミノ基、1-ナフチルアミノ基、2-ナフチルアミノ基などが挙げられ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニルアミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル)アミノ基が好ましい。

【0038】

炭素数4～60の複素環化合物基としては、チエニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチエニル基、ピロリル基、フリル基、ピリジル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルピリジル基などが挙げられ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチエニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルピリジル基が好ましい。

【0039】

ハロゲン原子としてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子などが挙げられる。

【0040】

Rの例のうち、アルキル基を含む置換基においては、それらは直鎖、分岐または環状のいずれかまたはそれらの組合せであってもよく、直鎖でない場合、例えばイソアミル基、2-エチルヘキシル基、3, 7-ジメチルオクチル基、シクロヘキシル基、4- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシクロヘキシル基などが例示される。

【0041】

さらに、Arの例示式中のR、および、一般式(1)におけるRのうち少なく

ともひとつが互いに結合して、飽和あるいは不飽和の五員環、六員環を形成しても、あるいは形成していなくてもよい。

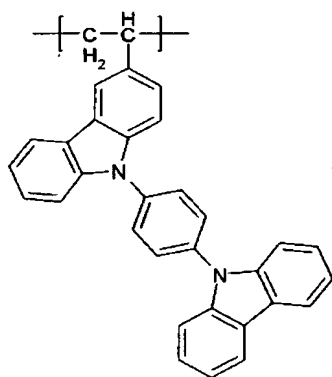
【0042】

一般式(1)の具体的な例としては、次式(2)～(9)などが挙げられる。

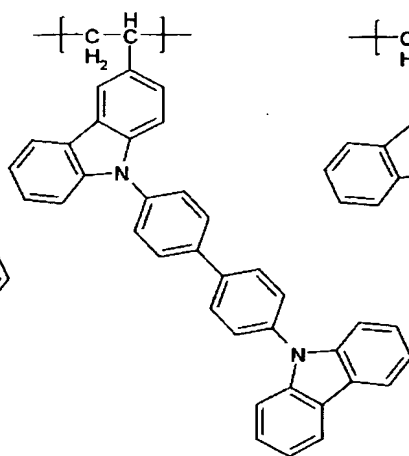
【0043】

【化6】

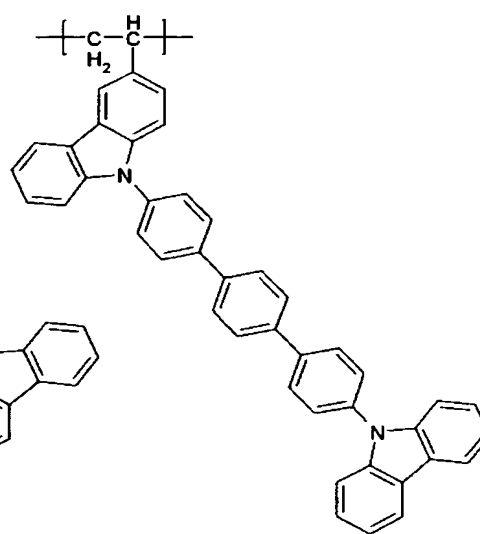
式(2)



式(3)



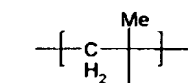
式(4)



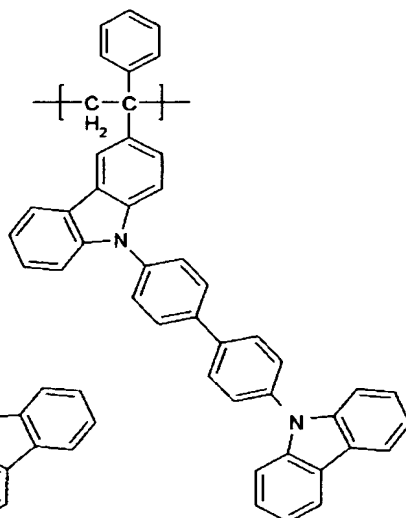
【0044】

【化7】

式(5)



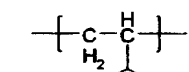
式(6)



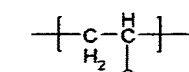
【0045】

【化8】

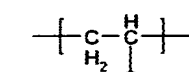
式(7)



式(8)



式(9)



【0046】

ここで、正孔輸送性材料として一般的なポリビニルカルバゾールにおいて、隣り合うカルバゾール基が重なり合うことでエキシマーが形成されやすいという問題が知られている。エキシマーが形成されると、エキシマーが電荷のトラップとなることで電荷の輸送が妨げられる、発光性材料とともに用いる場合に消光中心として働くことで発光が妨げられる、などの問題がある。本発明の電荷輸送性材

料においては、上記の置換基群を導入することで一般式(1)で表される複数の繰り返し部分の重なり合いを防ぐことにより、エキシマー形成を避けることが望ましい。

【0047】

一般式(1)の繰り返し単位の合計数は好ましくは5～100000、さらに好ましくは10～10000、特に好ましくは20～5000である。

【0048】

本発明に用いられる化合物は、一般式(1)の繰り返し単位を少なくとも一つ含むものであり、一般式(1)の繰り返し単位からなるホモポリマーであっても良いし、他の単量体との共重合体であっても良い。共重合体の場合にはランダム、ブロック、またはグラフト共重合体であっても良いし、それらの中間的な構造を有する高分子、例えば、ブロック性を帯びたランダム共重合体であっても良い。

【0049】

一般式(1)の繰り返し単位と共重合する他の単量体としては、特に限定されないが、有機溶媒に対する溶解性を低下させることのない構造を有するもの、また、電荷輸送性を低下させることのない構造を有するものが望ましい。例えば、ビニルカルバゾール、ビニル(トリフェニルアミン)などが挙げられる。

【0050】

一般式(1)で表される繰り返し単位の割合は、繰り返し単位の構造にもよるが、単量体成分の総量を100モル%とした時に、50モル%以上100モル%以下であることが望ましく、70モル%以上100モル%以下であることがさらに好ましい。

【0051】

本発明に用いられる化合物の重合度は、その繰り返し構造や割合によっても変化するので一律ではないが、分子量がポリスチレン換算で 10^3 ～ 10^8 であることが好ましく、溶解性および成膜性の観点からは 10^4 ～ 10^6 が更に好ましい。ここで、分子量はクロロホルムを溶媒として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により求めたポリスチレン換算の数平均分子量である。

【0052】

本発明の有機EL素子の構造については、一对の対向電極と、これらによって挟持された単層あるいは多層の有機化合物層の少なくとも一層に一般式(1)の繰り返し単位を少なくとも一つ含む化合物(以下、「一般式(1)の化合物」という)を少なくとも一種類以上含有していれば特に制限はなく、公知の構造を採用することができる。

【0053】

例えば、一般式(1)の化合物と発光材料との混合物からなる発光層の両面に一对の電極を有する構造のもの、さらに陰極と発光層の間に電子輸送材料を含む電子輸送層、及び／または、陽極と発光層の間に正孔輸送材料を含む正孔輸送層を積層したものが例示される。また、他の発光材料からなる発光層に一般式(1)の化合物を含む層を電荷輸送層として積層してもよい。また、発光層や電荷輸送層は、一層の場合と複数の層を組み合わせる場合も本発明に含まれる。

【0054】

一般式(1)の化合物を少なくとも一種類以上含有する層を発光層として用いる場合には、式(1)の化合物に少なくとも一種の発光材料を分散させた発光層とすることができ、発光材料としては、後述する公知の発光材料を使用することができる。また、一般式(1)の化合物を他の高分子化合物に分散させた層とすることもできる。さらに、一般式(1)の化合物と他の電荷輸送材料を同時に使用してもよい。

【0055】

同時に使用される電荷輸送材料、すなわち、電子輸送材料または正孔輸送材料としては公知のものが使用でき、特に限定されないが、正孔輸送材料としてはピラゾリン誘導体、アリアルアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体などが例示され、電子輸送材料としてはオキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタンもしくはその誘導体、ベンゾキノンもしくはその誘導体、ナフトキノンもしくはその誘導体、アントラキノンもしくはその誘導体、テトラシアノアンスラキノジメタンもしくはその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレンもしくはその誘導体、ジフェノキノン誘導体、または8-ヒ

ドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体などが例示される。

【0056】

これらのうち、電子輸送性の化合物と正孔輸送性の化合物のいずれか一方、または両方を同時に使用すればよい。これらは単独で用いてもよいし、二種類以上を混合して用いてもよい。

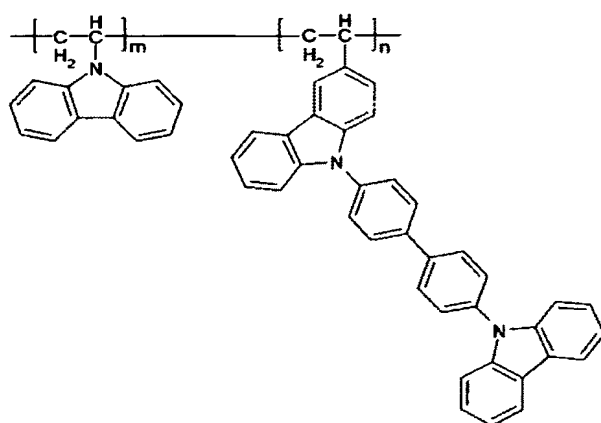
【0057】

また、一般式(1)の繰り返し単位と他の電荷輸送性を有する構造の単量体との共重合体を用いることもできる。正孔輸送機能を有するカルバゾール基を含む構造の単量体との共重合体の例として、次式(10)などが挙げられる。

【0058】

【化9】

式(10)



【0059】

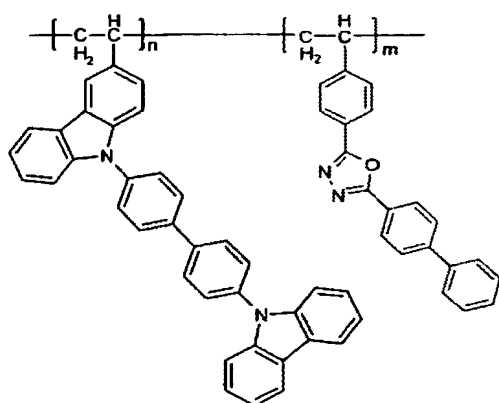
(式中、m、nは1以上の整数である。)

電子輸送機能を有するオキサチアゾール基を含む構造の単量体との共重合体の例としては、次式(11)などが挙げられる。

【0060】

【化10】

式(11)



【0061】

(式中、 m 、 n は1以上の整数である。)

本発明の有機EL素子に使用できる発光材料としては特に限定されないが、例えば、ナフタレン誘導体、アントラセンもしくはその誘導体、ペリレンもしくはその誘導体、ポリメチン系、キサントゲン系、クマリン系、シアニン系などの色素類、芳香族アミン、テトラフェニルシクロペンタジエンもしくはその誘導体、またはテトラフェニルブタジエンもしくはその誘導体、CdSeやCdSなどの可視域にバンドギャップの値を持つ半導体のナノ結晶、ポリ-p-フェニレンビニレンもしくはポリフルオレンなどの π 共役高分子、白金やイリジウムなどの重金属を含む金属錯体などを用いることができる。これらのうち、イリジウムを含む金属錯体をはじめとした燐光発光を有するものを用いることが好ましい。

【0062】

発光材料は、発光層中に0.5～20重量%配合することが好ましく、更に1～10重量%配合することが好ましく、中でも、燐光性のイリジウム化合物を0.5～20重量%、特に1～10重量%配合することが好ましい。

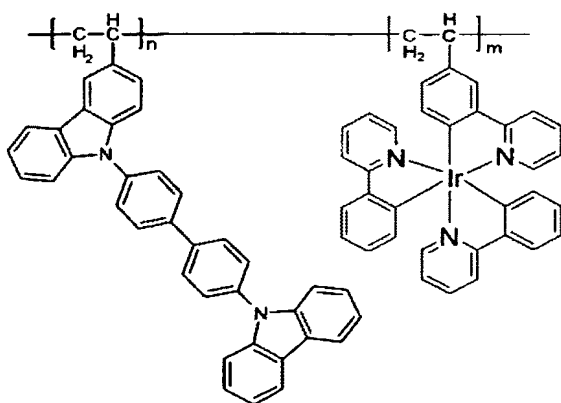
【0063】

さらに、一般式(1)の繰り返し単位と発光機能を有する構造の単量体との共重合体を用いることもできる。イリジウムを含む金属錯体を含有する構造との共重合体の例として、次式(12)などが挙げられる。

【0064】

【化11】

式(12)



【0065】

(式中、m、nは1以上の整数である。)

次に、本発明の有機EL素子の代表的な作製方法について述べる。陽極および陰極からなる一対の電極は、平面発光の有機EL素子を得るためには、電極の少なくとも一方が透明または半透明であって、この透明または半透明な電極側から発光を取り出すことが望ましいが、素子の端面から発光を取り出す形態を取る場合にはこの限りではない。

【0066】

基板には石英、ソーダガラスなどのガラス板、金属板や金属箔、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂などのプラスチックなどが用いられる。

【0067】

有機EL素子の発光取り出し方向を基板側としたときには、基板および有機EL素子の電極のうち基板上に設けられる電極が透明または半透明であることが望ましい。

【0068】

電極には導電性の金属酸化物膜、金属薄膜などが用いられる。具体的には、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウム錫（ITO）などの導電性金属酸化物、金、銀、クロム、ニッケルなどの金属、ポリアニリン、ポリチオフェ

ン、ポリピロールなどの有機導電性材料、これらの混合物または積層物などが挙げられ、特に、高導電性、透明性などの点からITOを好ましく陽極として用いることができる。

【0069】

次いで、電極上に一般式(1)の化合物と発光材料を含む層を発光層として形成する。形成方法としては、これら材料の熔融液、溶液、分散液、または混合液を使用するスピンコート法、キャストコート法、ディップコート法、ダイコート法、ビードコート法、バーコート法、ロールコート法、スプレーコート法、グラビアコート法、フレキソ印刷法、スクリーン印刷法、オフセット印刷法などの塗布方法により成膜することが特に好ましい。

【0070】

発光層の膜厚としては、通常1nm～1 μ m、好ましくは2nm～500nm、さらに好ましくは5nm～500nmである。

【0071】

なお、塗布法により成膜した場合には、溶媒を除去するために、好ましくは減圧下または不活性雰囲気下で、30～300℃、更に好ましくは60～200℃の温度で加熱乾燥することが望ましい。

【0072】

また、発光層と他の電荷輸送材料の層とを積層する場合には、上記の成膜方法で発光層を設ける前に陽極上に正孔輸送層を形成する、または、発光層を設けた後に電子輸送層を形成することが望ましい。

【0073】

電荷輸送層の形成方法としては、特に限定されないが、固体状態からの真空蒸着法、または熔融状態、溶液状態、分散液状態、混合液状態からのスピンコート法、キャストコート法、ディップコート法、ダイコート法、ビードコート法、バーコート法、ロールコート法、スプレーコート法、グラビアコート法、フレキソ印刷法、スクリーン印刷法、オフセット印刷法を用いることができる。

【0074】

電荷輸送層の膜厚としては、通常1nm～1 μ m、好ましくは2nm～500

nm、さらに好ましくは5 nm～200 nmである。

【0075】

次いで発光層または電荷輸送層の上に電極を設ける。この電極は陰極となる。陰極としては電子を注入しやすいように4 eVより小さい仕事関数を持つものが好ましく、アルカリ金属（たとえばリチウム、ナトリウム、セシウムなど）およびそのハロゲン化物（たとえばフッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化セシウム、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化セシウムなど）、アルカリ土類金属（カルシウム、マグネシウムなど）およびそのハロゲン化物（フッ化カルシウム、フッ化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウムなど）、アルミニウム、銀などの金属、導電性金属酸化物およびこれらの合金または混合物などが挙げられる。

【0076】

陰極の作製方法としては真空蒸着法、スパッタリング法、金属薄膜を圧着するラミネート法などが用いられる。

【0077】

陰極作製後、有機EL素子を保護する保護層を装着してもよい。この有機EL素子を長期間安定的に用いるためには、素子を外部から保護するために、保護層または保護カバーを装着することが望ましい。保護層としては、高分子化合物、金属酸化物、金属フッ化物、金属ホウ化物、珪素酸化物、珪素窒化物などを用いることができる。また、保護カバーとしては、ガラス板、表面に低透水率処理を施したプラスチック板などを用いることができ、このカバーを熱硬化樹脂や光硬化樹脂で素子基板と貼り合わせて密閉する方法が好適に用いられる。

【0078】

図1(a)～(c)に本発明の有機EL素子の断面図の例を模式的に示す。例えば、図1(a)のように発光層と陰極の間に隣接して電子輸送性化合物を含む層を設けたり、また、図1(b)のように発光層と陽極の間に隣接して正孔輸送性化合物を含む層を設けたり、更に、図1(c)のように発光層と陰極の間に隣接して電子輸送性化合物を含む層と、発光層と陽極の間に隣接して正孔輸送性化合物を含む層を設けることによって、電子又は正孔、あるいは電子と正孔の両方

を有機 E L 素子に注入しやすくすることが可能になる。

【 0 0 7 9 】

本発明の有機 E L 素子を用いて面状の素子を得るためには、面状の陽極と陰極が重なり合うように配置すればよい。

【 0 0 8 0 】

またパターン状の発光を得るためには、前記面状の発光素子の表面にパターン状の窓を設けたマスクを設置する方法、非発光部の有機層を極端に厚く形成して実質的に非発光とする方法、陽極または陰極のいずれか一方、または両方の電極をパターン状に形成する方法が挙げられる。

【 0 0 8 1 】

さらに、ドットマトリクス素子とするためには、陽極と陰極を共にストライプ状に形成して直交するように配置する方法、片方の電極を T F T で選択駆動できるようにする方法などが挙げられる。

【 0 0 8 2 】

また、同一面状に発光色の異なる有機 E L 素子を複数配置することにより部分カラー表示、マルチカラー表示、フルカラー表示が可能となる。

【 0 0 8 3 】

このようにして、従来の C B P を用いる場合に比して容易に高効率な有機 E L 素子を得ることができる。また本発明に係る有機 E L 素子は、コーティング成膜によって作製可能なため、大面積の表示領域を有する素子とすることも可能である。

【 0 0 8 4 】

このようにして製造された本発明に係る有機 E L 素子は、モジュール工程を経て得られたモジュールと異方性導電膜（A C F）等で熱圧着等され、これにより、本発明に係る発光パネルが得られる。

【 0 0 8 5 】

【実施例】

次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

【0086】

(製造例1)

＜電荷輸送性材料の合成＞

N, N-ジメチルホルムアミド 50 mL にオキシ塩化リン 0.80 g を加えて室温で攪拌することで溶解させ、ここに CBP 2.42 g を乾燥クロロホルム 15 mL に溶解したものを加えて室温で攪拌することで、CBP のホルミル体 (4-(Carbazol-9-yl)-4'-(3-formylcarbazol-9-yl)-biphenyl) を得た。別に、トリフェニルホスフィン 1.83 g をベンゼン 50 mL に溶解させ、臭化メタン 0.67 g を加えて室温で攪拌することでホスホニウム塩を生成した。このホスホニウム塩を乾燥窒素気流下で乾燥ジエチルエーテル 50 mL に溶解させ、ブチルリチウムのヘキサン溶液 (1.6 M) 4.4 mL を加えて室温で攪拌することでリンイリドを生成し、ここに乾燥ジエチルエーテル 20 mL に溶解させた CBP のホルミル体 2.18 g を加えて Wittig 反応させることで CBP のビニル体 (4-(Carbazol-9-yl)-4'-(3-vinylcarbazol-9-yl)-biphenyl) を生成した。

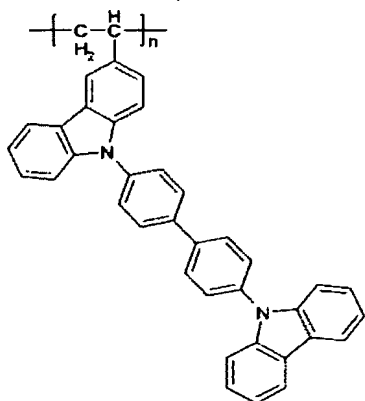
【0087】

CBP のビニル体 1.8 g を乾燥窒素気流下で乾燥テトラヒドロフラン 50 mL に溶解させ、アゾビスイソブチロニトリル 3 mg を加え室温で 12 時間攪拌することで重合した。これをメタノール 100 mL に注ぎ、固形分を希薄塩酸で洗浄した後、アセトンを溶媒としてソックスレー還流器で溶解成分を除去して不溶部を分離した。これをクロロホルムに溶解させ、メタノールで再沈殿を行なうことにより、目的とする重合体 (式 (13)) を得た。得られた重合体を、以下、電荷輸送性材料 1 という。

【0088】

【化12】

式(13)



【0089】

(式中、 n は1以上の整数である。)

電荷輸送性材料1はトルエン、キシレンなどの芳香族系溶媒、クロロホルム、1,2-ジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素系溶媒、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒に可溶であった。電荷輸送性材料1のポリスチレン換算の数平均分子量は、クロロホルムを溶媒としてゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で求め、その値は 1.0×10^4 であった。電荷輸送性材料1の構造については、 $^1\text{H-NMR}$ 、IRスペクトルで相当するスペクトルを得た。

【0090】

(実施例1)

(1) 有機EL素子の作製

ガラス基板の上にITOの透明導電性膜が成膜された基板を所望の形状にパターニングした後、洗浄およびUV/オゾン処理を施した。次いで、ポリ-3,4-エチレンジオキシチオフエン/ポリスチレンスルフォネート水分散液(略称PEDOT/PSS、商品名Baytron TP CH8000、バイエル社)を洗浄基板の上に滴下し、スピンコートした。その後200℃のホットプレート上で10分加熱乾燥することにより、80nmの正孔輸送層を形成した。

【0091】

続いて、製造例 1 の電荷輸送材料 1 と $\text{Ir}(\text{ppy})_3(\text{tris}(2\text{-phenylpyridine})\text{iridium})$ をテトラヒドロフランに下記構成比率で混合したものを電子輸送層兼発光層形成用組成物として滴下し、スピコートすることにより、90 nm の電子輸送兼発光層を形成した。

【0092】

<組成>

電荷輸送材料 1 19 重量部

$\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 1 重量部

テトラヒドロフラン 995 重量部

さらに、 $5.0 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ の真空条件下で、金属カルシウムを 0.14 nm/s の成膜速度で 10 nm 真空蒸着し、さらにその上に銀を 0.23 nm/s の成膜速度で 250 nm 真空蒸着して電極を形成した。

【0093】

このようにして得られた有機 EL 素子に外部電源（ケースレー社製ソースメーター 2400）を接続し、ITO を陽極、金属電極を陰極として直流電圧を印加すると、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ に由来する緑色の発光を得た。

【0094】

(2) 評価

この素子の輝度はトプコン社製輝度計 BM-8 を用いて測定した。また発光スペクトルはトプコン社製分光放射計 SR-2 を用いて測定した。発光スペクトルを図 2 に示す。

【0095】

この素子は印加電圧 10 V で発光開始して、 26 V で約 3000 cd/m^2 の輝度で発光した。最高発光効率は約 3.5 cd/A に達した。

【0096】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明に係る有機 EL 素子は、特に燐光有機発光素子をコーティング成膜によって作製することが可能であることから、従来の CBP を用いる場合に比して容易に高発光効率な有機 EL 素子を得ることができる。更に

、大面積の表示領域を有する素子とすることも可能である。

【0 0 9 7】

また、本発明に係る発光パネルは、本発明に係る高発光効率な有機 E L 素子を備えるため、高発光効率な発光パネルである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明に係る有機 E L 素子の一例についての模式的断面図である。

【図 2】

本発明に係る有機 E L 素子の発光スペクトルの一例である。

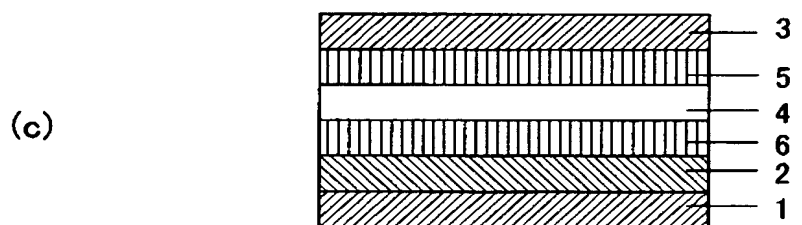
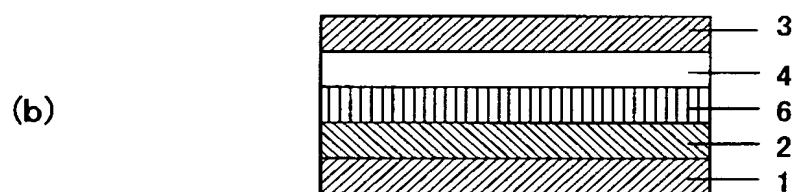
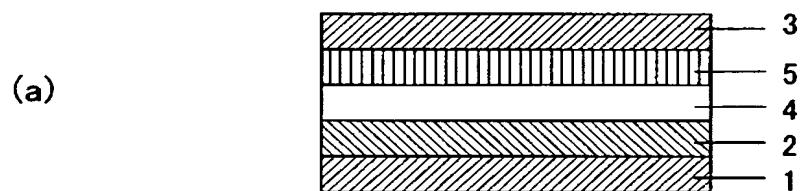
【符号の説明】

- 1…基板（ガラス）
- 2…陽極（I T O）
- 3…陰極（金属電極）
- 4…発光層
- 5…電子輸送層
- 6…正孔輸送層

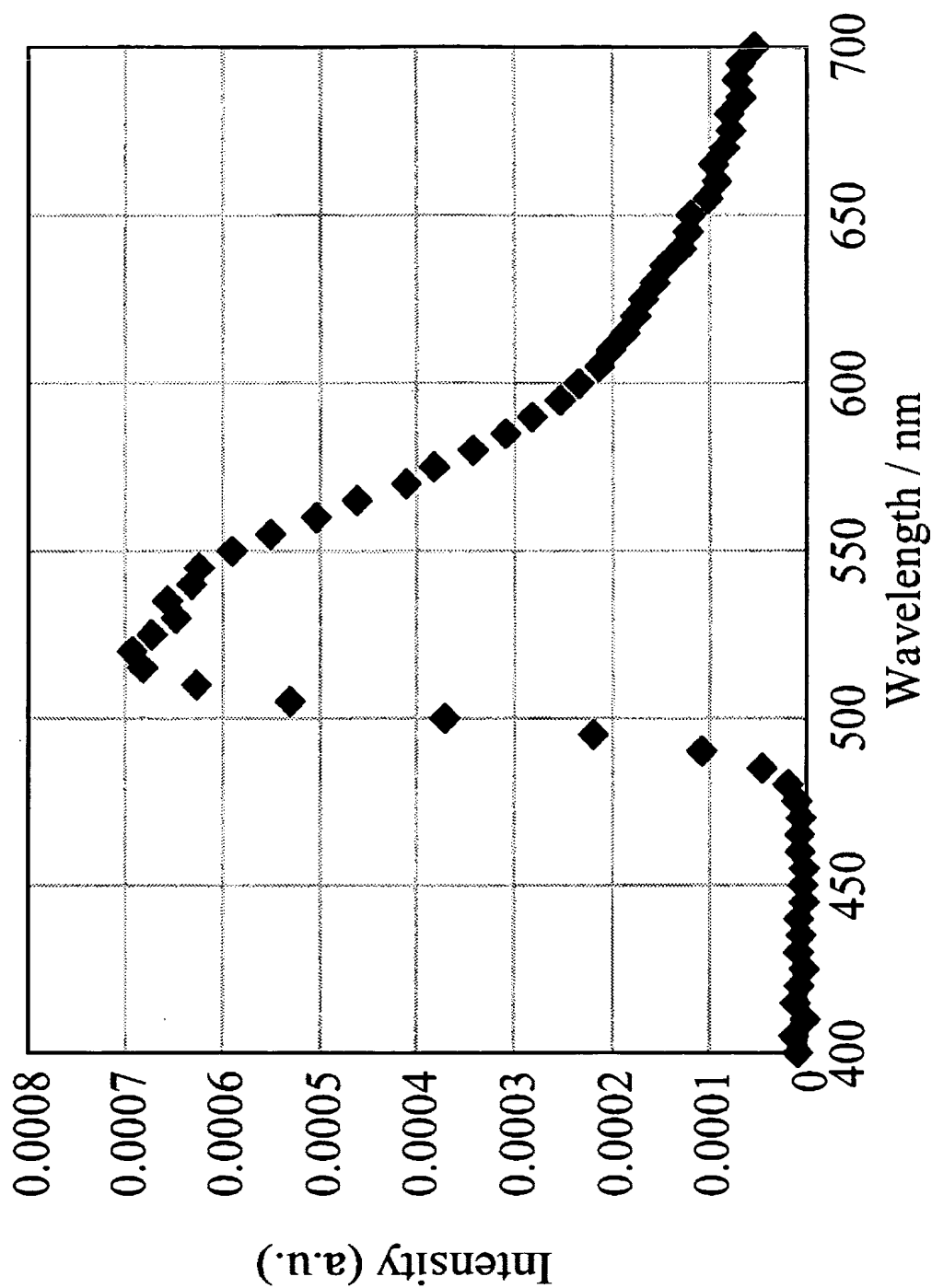
【書類名】

図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 結晶化しにくく、コーティングによる成膜が容易で、ドーパントとして燐光発光材料を使用可能である高発光効率な有機 E L 素子、及び当該有機 E L 素子を備えた高発光効率な発光パネルを提供する。

【解決手段】 一対の対向電極と、これらによって挟持された単層又は多層の有機化合物層から構成されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記有機化合物層の少なくとも一層に特定の化合物を少なくとも一種類以上含有することを特徴とする、有機エレクトロルミネッセンス素子、及び該有機エレクトロルミネッセンス素子を備えた発光パネルである。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 0 8 8 7 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 0 1 2 3 1 5 1 0]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 9 月 2 6 日

[変更理由]

住所変更

住 所

山形県米沢市林泉寺 3 - 1 2 - 1 6

氏 名

城戸 淳二

特願 2 0 0 3 - 0 0 8 8 7 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 8 9 7]

1. 変 更 年 月 日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変 更 理 由]

新 規 登 録

住 所

東 京 都 新 宿 区 市 谷 加 賀 町 一 丁 目 1 番 1 号

氏 名

大 日 本 印 刷 株 式 会 社